

*Adam Stanisław Koss.*

---

## **Warunki rozwoju przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce.**

W artykule na temat, zbliżony do niniejszego<sup>1)</sup>, poruszono kilka kwestyj, które tu podajemy w streszczeniu, gdzieś gdzie zaopatrzonem w konieczne wyjaśnienia.

1. Wykazano tam wspólność, istniejącą między przemysłem chemicznym a farmaceutycznym do półproduktów włącznie, zaznaczając, że dopiero od tej chwili drogi obydwóch tych dziedzin stają się samodzielne.

2. Poruszono sprawę kryzysu aptek i aptekarstwa wogóle, rozumiejąc pod tym stanem czynnik natury nie materialnej, lecz raczej kompetencyjnej, a więc — zachwianie się dotychczasowej roli aptek w Państwie i wysuwanie przed aptekarstwem nowych zadań. Że takim zmianom towarzyszą kryzysy materialne, rozumie się samo przez się.

3. Wskazano przypuszczalnie nowe dziedziny pracy farmaceuty: farmaceuta-higienista, bakterjolog, chemik sądowy, technik sanitarny, wytwórca leków (technolog). Punkt ten wymaga kilku słów wyjaśnienia, gdyż każdy może zauważyć, iż prawie wszystkie te czynności farmaceuta wykonywał stale od najdawniejszych czasów do ostatniej chwili i zapewne będzie je wykonywał nadal, a więc pozornie niema tu żadnej zmiany jego stanowiska, jak pod względem fachowym, tak społecznym. Jednak jest to tylko pozór, gdyż w miarę postępów kultury i nauki komplikują się warunki istnienia społeczeństwa: powstają nowe zagrożenia, liczba ich rośnie i wreszcie — już nie

---

<sup>1)</sup> „Widoki rozwoju przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce”. Roczniki Farmacji. T. IV, zesz. 1 (1926), str. 1 — 24.



wystarcza przygodne załatwianie tych spraw od wypadku do wypadku, lecz konieczne jest stałe i uważne ich traktowanie, co prowadzi w końcu do systemu, ujmowanego w odrębną organizację. Tak jest dziś z higieną, bakterjologią, analizą środków spożywczych, wytwórczością leków: skala tych dziedzin wymaga dziś specjalnego poświęcenia się im, odrzucając możność dorywczego, ubocznego traktowania.

4. Rozpatrzone możliwości powstania krajowego przemysłu farmaceutycznego z oparciem przede wszystkim o własne surowce. Surowce te posiadamy, lecz eksploatacja i przeróbka ich nie stoi u nas na odpowiednim poziomie, co pociąga za sobą tak nienormalny stan, jak masowy wwóz leków, które powinny być przedmiotem wewnętrznej wytwórczości. Kilka (5) tablic statystycznych stwierdza słuszność tego dowodzenia.

5. Rzucono myśl utworzenia samodzielnej organizacji aptekarskiej, obejmującej całokształt spraw, związanych z kwestią uruchomienia przemysłu farmaceutycznego i pozostającej w porozumieniu z taką grupą przemysłu chemicznego, która spełniałaby rolę dostawcy krajowych półproduktów do wyrobu środków lekarskich. Stosownie do wniosku w skład tej organizacji wchodziłyby następujące instytucje: a) Rada aptekarska, b) Bank aptekarski (spółdzielczy), c) Propaganda (reklama), d) Instytut doradczy, doświadczalny.

Przez artykuł przebijало, jako naczelny nakaz, hasło, że sam zawód aptekarski powinien ująć w swoje ręce sprawę przemysłu farmaceutycznego w Polsce, nie dając się w tem ani zastąpić ani uprzedzić przez kogo innego.

6. Stwierdzono istnienie w Polsce znacznej liczby fabryk chemicznych, które po wzajemnem skoordynowaniu się mogłyby bezzawodnie podjąć rolę dostawcy półproduktów chemiczno-farmaceutycznych do fabryk leków.

W niniejszym artykule zamierzamy odpowiedzieć szczegółowiej na dwa następujące pytania:

I. Co ma służyć za faktyczny warsztat do uruchomienia przemysłu farmaceutycznego w Polsce: apteki, czy wytwórnie masowe (fabryki)?

II. Skąd czerpać wzory przy rozbudowie przemysłu i jak przygotować pionierów do realizacji tego dzieła?

## I.

Zwolennicy uruchomienia w Polsce przemysłu chemiczno-farmaceutycznego przy pomocy aptek widzą w takim traktowaniu tej sprawy minimum ryzyka, łatwość realizacji, możliwość rozpoczynania wytwórczości na małą skalę i stopniowego jej powiększania w miarę pomyślnego zbytu wyrobów. Jednostki, upatrujące w aptekach pierwsze zarodnie przemysłu farmaceutycznego, traktują to nowe zadanie aptekarza-farmaceuty, jako jego zajęcie narazie uboczne, równorzędne z szeregiem innych obowiązków, spełnianych do tej pory, słowem — nie wiele ma się zmienić pod tym względem, gdyż podstawową czynnością farmaceuty winna pozostać nadal praca w aptece.

Nie da się zaprzeczyć, że w podobnem ujęciu tej sprawy tkwi pewna doza słuszności: pomimo zmian socjalnych i gospodarczych, instytucja apteki pozostała niewzruszonym i ważnym czynnikiem sanitarno-społecznym, jedyną wytwórnią leków, sporządzanych za indywidualnemi receptami lekarskimi, i należy wątpić, czy ta jej podstawowa właściwość da się kiedykolwiek zlikwidować lub zniwelować.

Prawda i to, że początkiem prawie wszystkich dzisiejszych fabryk chemiczno-farmaceutycznych były apteki. Wystarcza przytoczyć takie firmy niemieckie, jak Merck, Kahlbaum, Riedel, Pettenkoffer i t. p., a z polskich: dawn. Mgr. Klawe, Ludwik Spiess i Syn, Motor, Karpiński.

To wszystko prawda, lecz nie należy zamykać oczu i na te poważne zmiany, jakie zaszły we wszystkich dziedzinach życia w ciągu wieku XIX, który nazywamy wiekiem rodzącego się kapitalizmu. Wiek ten zaznaczył się na całym cywilizowanym kontynencie głęboką zmianą stosunków polityczno-gospodarczych, zanikiem rękodzielnictwa i powstaniem masowej, fabrycznej wytwórczości. W tym wieku warsztaty rękodzielnicze zostały zepchnięte przez kapitał na stanowisko zupełnie podrzędne, o ile nie niszczały kompletnie. Jest to wiek złotego żniwa dla poczynań kapitalistycznych.

Na wiek ten przypada również stopniowa zmiana charakteru apteki, znaczne zwężenie jej działania w stosunku do wieków najdawniejszych i średnich, systematyczne przejęcie masowej wytwórczości leków przez fabryki. Okres przejściowy,



który w państwach zachodnio-europejskich już minął, w Polsce, z przyczyn od nas niezależnych, dopiero się rozpoczyna, lecz logika ewolucji jest nieubłagana i musi doprowadzić do skutków takich samych, jak na zachodzie.

A więc na przypuszczalny rozwój przemysłu chemiczno-farmaceutycznego można i należy patrzeć pod kątem produkcji wyłącznie kapitalistycznej. Opieranie w dzisiejszych czasach tak dużej i ważnej dziedziny na produkcji aptek, musiałoby się załamać z wielu przyczyn, że wymienimy w streszczeniu tylko dwie zasadnicze.

1. Trudności ogólne. Jeśli mamy dążyć do opanowania z czasem całego rynku wewnętrznego swą wytwórczością farmaceutyczną, to spotkamy nieprzewidywane wprost trudności przy próbach racjonalnego rozdziału produkcji między setki tak drobnych wytwórców, jak apteki.

Jest również niepodobieństwem usprawnienie tak rozpylonej maszyny, uniknięcie niedoborów w jednym dziale i nadprodukcji w drugim; trzeba też pamiętać, że mały warsztat nie posiada elastyczności, właściwej wytwórniom wielkim, a konieczność zmiany produkcji byłaby dla niego klęską nie do zniesienia.

Musiałaby powstać jakaś specjalna instytucja rozdzielcza, któraby normowała każdy artykuł i ogólnej produkcji nadawała jakąś harmonijną całość. W teorii jest to możliwe, praktycznie — pomijając nadmierne koszty organizacyjne — zupełnie wykluczone. Objąsniemy to przykładami. Jak pokryć przy pomocy wytwórczości aptek nasze wewnętrzne zapotrzebowanie eteru, chloroformu, chloralu, kwasu izowalerjanowego, bromuralu, weronalu, urotropiny, fenolu,  $\beta$ -naftolu, gwajakolu, rezorcyny, hypnalu, kseroformu, antyfebryny, fenacetyny, kwasu benzo-esowego, benzonaftolu, kwasu salicylowego, aspiryny, salolu, dermatolu, ortoformu, antypiryny i t. d., i t. d.? Na ile rękodzielniczych warsztatów rozbić produkcję każdego z tych artykułów?

2. Trudności techniczne. Gdyby nawet udało się pokonać trudności ogólne podobnej koncepcji, to wystąpią wtedy trudności nowe. Produkcja na małą skalę nie może być racjonalną, jest ona raczej zaprzeczeniem wszelkiej racjonalności z punktu widzenia dzisiejszego kapitału, dążącego do scalania; w pro-

dukcji drobnej stosunek poszczególnych pozycji kalkulacji pozostaje zupełnie nieuchwytny, a bez tego niepodobna przecież w dzisiejszych czasach wytwarzać. Nie lepiej rzecz ma się i z samą techniką otrzymywania środków leczniczych: każdy mały, zupełnie prymitywny, rękodzielniczy zakład będzie pracował według szablonów, zmodyfikowanych indywidualnie; powstaną zbyt liczne odmiany jednego i tego samego leku, odmiany o różnych własnościach, a więc różnem działaniu; nakoniec taki warsztat nie może pozwolić sobie na żadne próby wstępne ani prace badawcze; co najwyżej jest w stanie preparować według utartej recepty, otrzymanej ze strony, jakieś łatwiejsze artykuły, nie grające wybitnej roli w ogólnym bilansie tej dziedziny przemysłu; warsztat mały jest pozbawiony możliwości doskonalenia produkcji, a więc wyklucza wszelki postęp. Czy takie powinny być w istocie pierwsze kroki, prowadzące dziś do rozwoju omawianego przemysłu?

Nie da się zaprzeczyć, że wpływ farmaceuty-aptekarza na odbudowę krajowego przemysłu farmaceutycznego, czy to pośredni, czy bezpośredni — przez osobisty udział — może być bardzo wybitny, zwłaszcza jeśli, przy sprzyjających okolicznościach, jednostka taka wystąpi z konkretną inicjatywą, którą poprze praktyczną umiejętnością wzięcia się do rzeczy. I tu właśnie spoczywa cały punkt ciężkości sprawy, aby odbywane studia możliwie rozwijały zmysł inicjatywy w przyszłym pionierze przemysłu farmaceutycznego, aby pozwoliły mu zorientować się w tak trudnych zagadnieniach, jak racjonalne uszlachetnienie krajowych surowców na środki lecznicze, jak pojemność rynku, możliwości wywozowe i t. p.

Jako dowód, pozornie przeczący tezie autora, można uważać właśnie historję rozwoju owych fabryk farmaceutycznych (zagranicznych i krajowych), które wywodzą swój początek od aptek. Otóż można twierdzić, że tylko tej właśnie stopniowości rozwoju zawdzięczają one swój dzisiejszy kwitnący stan. Lecz pogląd taki nosiłby tylko pozory słuszności, gdyż odrzuca ducha czasu: wszystkie wspomniane wyżej wytwórnie zaczęły swą egzystencję od aptek, istotnie, lecz w miarę rozwoju kapitalizmu i zmiany stosunków ekonomicznych musiały się im podporządkować, nie mogły trwać nieruchomo na raz zdobytych placówkach; słowem musiały swą produkcję dostosowywać stopniowo

do produkcji fabrycznej. To też nie podobna wyobrazić sobie dziś takiej samej drogi rozwojowej, jaką przebywały instytucje, powstałe 100 lub 80 lat temu, bo początkiem jest dla nas dziś to, do czego doszli nasi poprzednicy; zaczynanie dziś od etapów z przed lat stu byłoby lekceważeniem, wprost ignorowaniem, całego postępu. A jakkolwiek skala rozwoju winna być uwzględniana nawet w obecnych warunkach, to jednak za początkowe stadium każdej nowej placówki w tej dziedzinie należy brać obiekt w każdym razie nie rękodzielniczy.

Zresztą autor nie ma zamiaru zniechęcać kogoś do czynu, lecz wskazuje, że rozproszkowanie produkcji nie jest w dzisiejszych warunkach racjonalne i nie prowadzi do celu, oraz — że na rękodzielnictwie nie można opierać projektów rozbudowy przemysłu.

Z dotychczasowego sposobu ujmowania tematu łatwo dojrzeć, iż autor opowiada się za produkcją masową i — fabryką, gdyż masowa produkcja pozwala na doskonalsze wyzyskanie aparatów i urządzeń, wprowadza automatyzację pracy, harmonję i planowość, podnosi współczynnik wydajności pracy, umożliwia standaryzację produktów i, praktycznie mówiąc, pozwala wytwarzać taniej, niż mogą to czynić wytwórnie małe, w danym razie — apteki. Jest to zjawisko ogólne, że kapitał drobny nie wytrzymuje konkurencji z wielkim i zawsze będzie bezceremonjalnie zdławiony, a następnie pochłonięty, przez ten ostatni.

## II.

Stosunki, panujące w przemyśle krajowym, nie należą ani do zdrowych, ani do zachęcających; są one wywołane wadliwą organizacją: a) kapitału, b) pracy, c) techniki wytwórczości, d) pośrednictwa.

Kapitał nasz mało interesuje się rozwojem przemysłu, jako zjawiskiem twórczym, a losy przemysłu często spoczywają w rękach przygodnych i niefachowych; taka organizacja przypomina raczej ciężką maszynę biurokratyczną, niż twórczą „pasję”.

Praca jest mało wydajna: do dziś opiera się ona często nawet w naszych „pierwszorzędnych” wytwórniach na metodach tylko zbiorowego rękodzielnictwa bez śladów T a y l o r y z m u,



i stąd pochodzi jej względna drożyzna; powiadamy względna, gdyż faktycznie często nie gwarantująca minimum egzystencji. Ten stan nietylko trwa z uporem, lecz bodaj pogarsza się nawet.

Technika wytwórcza nie dąży do racjonalnej produkcji, której winien towarzyszyć stały ubytek odpadków, stanowiących pokąźną pozycję w bilansie każdego przedsiębiorstwa przemysłowego.

Wreszcie pośrednictwo nie opiera się na zasadach dobrze zrozumianego interesu, który musi dążyć do zadowolenia „wytwórcy, pośrednika i nabywcy”; raczej hołduje ono zasadzie „taniego kupna i drogiej sprzedaży”.

Naturalnie o poruszonych tu czterech punktach można mówić bardzo wiele bez obawy wyczerpania tematu, lecz przede wszystkim należy pilnie czuwać, by przemysł farmaceutyczny, który niewątpliwie rozwinie się u nas, gdyż ma po temu wszelkie dane (surowce, zdolny personel robotniczy i kierowniczy), stanął na właściwym gruncie i uniknął tych słabości, które tak silnie zagnieździły się w naszych stosunkach przemysłowych innej branży. To zadanie będzie rozwiązane, jeśli sięgniemy od razu po dobre wzory, zaczerpnijemy je z miejsc, gdzie przemysł naprawdę kwitnie, jest pełen inicjatywy, rzutkości i — wspaniałomyślnych gestów na miarę nie europejską. Mowa jest o Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, kraju wielkich rozmachów i urzeczywistnionych już „niemożliwości”. Tylko tam możemy wykształcić sobie ludzi, rozumiejących istotną rolę przemysłu i umiejących wydobyć zeń tkwiące w nim dobrodziejstwa, jako to: rozmach, równowagę stosunków społecznych i potęgę Państwa.

Przy rozszerzonym obecnie planie studjów i możliwości otrzymania kompletnego wykształcenia farmaceutycznego w Państwie Polskiem, wszelki wyjazd na zachód Europy — w celu odbywania tam normalnych studjów akademickich — jest wprost niewskazany. Wyjątki naturalnie są możliwe, lecz nie przeczą regule. Natomiast jednostki, zamierzające poświęcić się przemysłowi farmaceutycznemu, muszą otrzymać wykształcenie praktyczne, oparte na przykładach Świata Nowego, świata, który pracuje innemi wprost kategorjami, niż Europa.

W ten sposób zbliżamy się do skoncentrowania drugiej myśli przewodniej niniejszego artykułu. Wiadomo, że w ostat-

nich latach zawód aptekarski przeznaczał dosyć pokaźne kwoty na uzupełniające studia farmaceutyczne wybranych jednostek; chodziło przeważnie o zdobycie doktoratów zagranicznych. Obecnie potrzeba ta już nie istnieje, lecz sądzimy, że źródło, które dostarczało stypendjów na doksztalcanie, nie powinno wyschnąć, lecz służyć nadal podobnemu celowi. Polscy doktorzy farmacji, zamierzający pójść na drogę przemysłu farmaceutycznego, winni mieć umożliwiony i udostępniony wyjazd do St. Zj. A. Płn. na praktykę fabryczną i zapoznanie się z tamtejszymi warunkami wytwórczości przez 1 — 2 lata. Niezbędne środki materialne na jednostkę będą stanowiły sumę stosunkowo niską, gdyż chodzi o przejazd i pobyt przez pierwszych kilka czy kilkanaście dni do czasu „zainstalowania” się naszego kandydata, który musiałby rozpocząć swą „praktykę” od zwykłej pracy robotnika. Jednak inteligencja i wiedza ma swoje prawa; to też i nasz doktor farmacji mógłby posuwać się szybko po drabinie społecznej w danem przedsiębiorstwie i w krótko znalazłby się na stanowisku odpowiedzialniejszym, dającym zadowolenie moralne i korzyść materialną. Jest to zwykła droga do „karjery” w tym kraju; zrobiło ją w podobny sposób wielu, a robi jeszcze nie jeden. Można by przy staraniach całą tą sprawą odpowiednio pokierować, zapewniwszy naszym kandydatom opiekę i roztoczywszy nad nimi pewną kontrolę. Zresztą są to już szczegóły o charakterze programowym i wykonawczym.

Z konieczności kandydat, upatrzony do podobnych celów, musiałby odpowiadać trzem warunkom, jako to: dobre zdrowie fizyczne, znajomość chociaż w słabym stopniu języka angielskiego, wogóle „przydatność” do pracy w przemyśle. Tę „przydatność” określają następujące cechy: dar organizacyjny i administracyjny, wrodzony pociąg do wszelkich urządzeń fabrycznych (aparaty i mechanizmy), wytrwałość, umiejętność wyrównywania wszelkich kolizyj i wreszcie — owa „pasja twórcza”, ta wybitna cecha wszystkich Rockefellerów, Fordów i im podobnych. Wszystkie te cechy byłoby nietrudno odkryć w kandydacie przez ciągłe obcowanie z nim podczas studiów.

Wytyczne niniejszego artykułu sprowadzają się zatem do trzech punktów:



1. Przemysł farmaceutyczny powinien być stworzony w Polsce wyłącznie przy udziale zawodu farmaceutycznego, jako inicjatora.

2. Właściwym miejscem uruchomienia tego przemysłu winny być zakłady o skali społecznej, jak co do strony techniki, tak — organizacji pracy. W żadnym razie nie mogą do tego być powołane apteki.

3. Personel kierowniczy powinien być przygotowany w ten sposób, że jednostki zakwalifikowane, z ukończonem wykształceniem farmaceutycznym, udają się do właściwych zakładów przemysłowych St. Zj. Ameryki Płn., gdzie nabierają brakujące im praktyki, inicjatywy, rzutkości i t. p. cech, których wzory trudno znaleźć w Świecie Starym.

Takie są, zdaniem naszym, warunki odbudowy przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce.

---

*Adam Stanislas Koss.*

---

## **Les conditions du développement de l'industrie chimico-pharmaceutique en Pologne.**

(R e s u m é).

L'auteur, du présent article, souligne d'abord, sur les points principaux de son article précédant intitulé: „Les vues du développement de l'industrie chimico-pharmaceutique, en Pologne", qui a été inséré dans le IV-ème volume 1-re fascicule (1926) des „Annales de Pharmacie". Outre ça plusieurs arguments et certaines thèses du dit article, y sont développés avec plus d'extension et de profondeur. Le sujet principale a deux bases essentielles:

1) Quelles sont les conditions indiscutables pour établir un atelier d'industrie pharmaceutique soit pour pharmacie, soit pour fabrique.

2) Où il convient de s'adresser pour se procurer les modèles nécessaires pour l'établissement de la dite industrie, et la manière dont il faut préparer les pionniers pour la réalisation de ce projet?

Pour ce qui concerne le premier point, l'auteur nous démontre, par maints motifs, que l'unique voie efficace au développement de l'industrie, est la fabrication, en masse, donnant une garantie de plus exacte exploitation des appareils et des ateliers contribuant à l'automatisation du travail, à l'harmonie, ainsi qu'à l'effectuation systématique qui, en augmenterait le coefficient de rendement, au profit de l'unanimité et pour un prix plus modéré que les établissements primitifs comme ceux des pharmacies.

Certaines personnes envisagent que la base première, concernant l'institution progressive de l'industrie pharmaceutique, doit être la pharmacie, et que pour le reste il suffit de s'en rapporter aux nombreuses expériences des anciennes fabriques pharmaceutiques qui, en vérité, ont subi une telle évolution. C'est là, une fausse manière d'envisager les choses, manière qui ne saurait être adoptée à notre siècle dont ils ignorent l'esprit et n'en admettent point le progrès.

Dans la seconde partie de son article l'auteur nous démontre la mauvaise organisation du capital, de la technique de production et de l'entremise. En conséquence, il conseille de prendre de grands moyens d'attention et de vigilance pour que l'industrie pharmaceutique en Pologne dont le succès et le développement lui sont assurés d'avance, vu les matières premières qu'elle possède. À cela, il faut ajouter, un personnel habile et laborieux pouvant prendre la direction des affaires et arriver à un résultat satisfaisant, en évitant les défauts qui se sont si fortement enracinés dans d'autres branches de l'industrie. Afin d'arriver à un résultat propice l'auteur, du présent article, conseille de se procurer de bons modèles dans un pays où le commerce et l'industrie fleurissent et où l'initiative abonde en grandes entreprises, comme on n'en rencontre nulle part en Europe. Ce pays est: Les Etats-Unis au Nord de l'Amérique.

L'auteur est d'avis que puisqu'en Pologne on peut finir des études pharmaceutiques avec le doctorat, il ne s'agirait donc que d'envoyer, aux Etats-Unis, des candidats pionniers habiles, capables, qui, leurs études finies ainsi que la pratique nécessaire dans cette branche, acquerraient, au bout d'un ou deux ans, la routine, la pratique, et l'entreprise en perfection.

L'auteur engage l'organisation pharmaceutique à s'occuper de cette affaire, afin de lui donner une direction convenable, en assurant aux candidats sur place, une tutelle stable et assidue et même en les soumettant à un certain contrôle.

Il va sans dire que les dits candidats doivent avoir toutes les conditions voulues, ainsi que nous venons de la mentionner, comme devant être les futurs pionniers de l'industrie pharmaceutique, en Pologne.

Il faut, avant tout que leur santé ne laisse rien à désirer et qu'ils soient en état de s'adonner du travail physique, et connaître quoique sommairement la langue anglaise. Outre ça, il est important, que les dits candidats pionniers aient l'initiative d'organisation et d'administration, surtout pour organisation de fabrique (les appareils et les mécanismes). Il est aussi désirable que les candidats soient des hommes solides, compétents, sachant agir et se tirer d'affaire dans les circonstances difficiles et inattendues, avoir le génie créatif qui est la vertu des hommes tels que: Rockefeller, Ford et les autres.

Il s'agirait donc d'établir une industrie pharmaceutique à l'aide des fabriques mais non pas à l'aide des pharmacies, ainsi qu'un personnel spécialement instruit préparé.

Voilà les deux conditions les plus importantes pour la naissance de l'industrie pharmaceutique, en Pologne.

Institut Universitaire de Technologie Chimique  
des Matières Médicinales.

Varsovie, mais 1926.





Z Zakładu Chemji Farmaceutycznej i Toksykologicznej  
Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownik prof. dr. J. Załęski.

---

*Stanisław Krauze.*

---

## **O metodach odpędzania amonjaku przy oznaczeniach azotu metodą Kjeldahla.**

W Zakładzie Chemji Farmaceutycznej Uniw. Warsz. od szeregu lat stosowaną jest przy metodzie Kjeldahla, destylacja, wydzielonego zapomocą ługu amonjaku, według sposobu amerykańskiego, Folina, z przepuszczaniem powietrza.

Ponieważ niektórzy współpracownicy obserwowali, jakoby rezultaty otrzymane tą metodą były nieścisłe, przedsiębrałem szereg doświadczeń dla wyjaśnienia przyczyny błędów otrzymywanych oraz sprawdzenia, czy destylacja w warunkach i przy odbieralnikach, podanych przez prof. Załęskiego w „Kosmosie”<sup>(1)</sup> jest wystarczającą do całkowitego wypędzenia amonjaku.

Pewną ilość chem. czystego salmjaku rozpuściłem w litrze wody i z takiego roztworu brałem pipetą 10 cm<sup>3</sup> do analizy. Do odbieralnika wlewałem 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. kwasu siarkowego, ciecz w kolbie alkaliczowałem 20 cm<sup>3</sup> 33% NaOH i po skończonej destylacji odmiareczkowałem nadmiar kwasu  $\frac{1}{10}$  n. ługiem w obecności czerwieni metylowej, jako wskaźnika. Chcąc punkt przejścia otrzymać jeszcze wyraźniejszy stosowano, jako wskaźnik, mieszaninę<sup>2)</sup>:

na 100 cm<sup>3</sup> 0,02% czerwieni metylowej  
30 cm<sup>3</sup> 0,1 % błękitu metylenowego.

Destylacja  $\frac{2}{3}$  cieczy „metodą starą” dawała rezultaty wyższe o 3% od wyników, otrzymanych na innej drodze. De-

stylując tą metodą czystą wodę odmiareczkowano  $0,15 \text{ cm}^3$   $^{1/10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4$ . Tłumaczy się to przechodzeniem alkalii ze szkła chłodnicy. Rzeczywista ilość amonjaku w  $10 \text{ cm}^3$  cieczy analizowanej wynosiła:  $0,0017 \times 4,9 = 0,0083 \text{ g}$ . Przy użyciu chłodnicy ze szkła jenajskiego lub „Pyrexu” nie zauważono przechodzenia alkalii, ilość amonjaku otrzymana = 100%.

W destylacji metodą Folina<sup>3)</sup>, rozcieńczając wodą  $10 \text{ cm}^3$  roztworu salmjaku do objętości  $50 \text{ cm}^3$ , po zalkalizowaniu cieczy ługiem, przedewszystkiem przepuszczałem prąd powietrza bardzo silny ok. 90 litr./godz. Łączyłem 2 odbieralniki szeregowo, przy czasie trwania analizy 30 minut, przy tak silnym prądzie powietrza jeden odbieralnik nie może całkowicie pochłoniąć amonjaku i przerzuca go do następnego (w pierwszym odbieralniku pochłonięto się 98%  $\text{NH}_3$ , w drugim — 2%). Bardzo silny prąd powietrza—to pierwsza z przyczyn otrzymywania rezultatów za wysokich. Przy mniejszym prądzie ok. 33 litr./godz. amonjak całkowicie pochłoniął się tylko w pierwszym odbieralniku (100%  $\text{NH}_3$ ). Przepuszczając prąd powietrza b. słaby ok. 22 litr./godz., przy destylacji 30 min., ilość pochłoniętego amonjaku była o 6% za niska. Poważnych różnic w rezultatach przy użyciu kolby objętości  $300 \text{ cm}^3$  lub  $500 \text{ cm}^3$  nie zauważyłem. Pewniejszym jest jednakże użycie kolb o pojemności mniejszej: 300 lub 250 —  $200 \text{ cm}^3$ . Trudnością do pewnego stopnia jest uregulowanie pompy ssącej. Ilości przechodzących pęcherzyków powietrza przy prądzie żądanym zliczyć nie można, należy się starać, by powietrze nie przechodziło przez płótkę zbyt gwałtownie, a piana, wytwarzająca się, nie była większa od 2 — 3 cm. Lepiej jest zawsze przepuszczać prąd słabszy, niż za silny, wtedy po godzinnej destylacji jest się pewnym, że cały amonjak został przepędzony (100%  $\text{NH}_3$ ). Takież rezultaty otrzymano przy destylacji amonjaku w temperaturze  $65^\circ\text{C}$ , niżenie temperatury o dalsze  $10^\circ\text{C}$ , dało rezultaty za niskie (94%  $\text{NH}_3$ ). Przy destylacji  $30 \text{ cm}^3$  salmjaku, t. j. ok. 25 mg.  $\text{NH}_3$ , przy prądzie powietrza 47 litr./godz., po 45 min. całkowita ilość amonjaku została przepędzona (100%  $\text{NH}_3$ ).

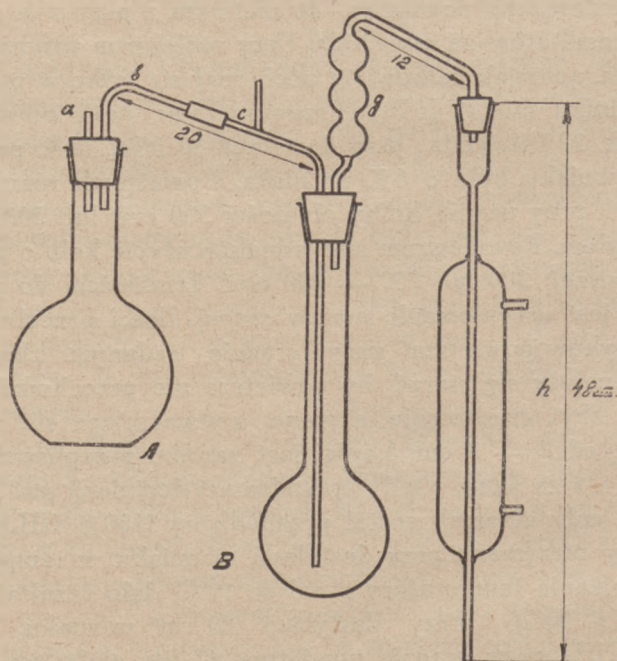
Ażeby zdać sobie sprawę w jakiej ilości amonjak zostaje przepędzany na początku i końcu destylacji, wprowadzono ściskacz pomiędzy odbieralnik i rurkę kolby destylacyjnej, co 15 min. odbieralnik zmieniano i odmiareczkowano nad-

miar kwasu  $\frac{1}{10}$  n. ługiem. Przy prądzie pow. 35 litr./godz., temperaturze łaźni  $75^{\circ}$ , wyniki były następujące:

Czas destyl.	Ilość $\text{cm}^3 \frac{1}{10} \text{n.}$ $\text{H}_2 \text{SO}_4$	Ilość $\text{cm}^3 \frac{1}{10} \text{n.}$ $\text{Na OH}$	Ilość $\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{SO}_4$ zobojęt. przez $\text{NH}_3$	% $\text{NH}_3$
15 min.	20	15,9	4,1	83,67
30 "	"	19,3	0,7	14,28
45 "	"	19,9	0,1	2,04
60 "	"	20	0	

Widzimy, że maximum amonjaku przechodzi w pierwszych minutach destylacji, potem idą tylko ślady.

Dalsze badania przeprowadzane były nad destylacją amo-



njaku, wypędzanego parą wodną. Było to zastosowanie metody „mikro” J. B a n g a do oznaczeń „makro”<sup>4)</sup>

Aparat (rys. 1) wykonany został ze szkła „Pyrex”, kolba destylacyjna objęt.  $300 \text{ cm}^3$  i odbieralnik objęt.  $100 \text{ cm}^3$  były ze



szkła jenajskiego. Kolba litrowa (A), z której wywiązuje się para wodna, opatrzona jest korkiem gumowym, przez który przechodzi rurka (a) z kawałkiem gumy i ściskaczem. Rurka (b) połączona jest z rurką (c), odprowadzającą parę wodną do kolby destylacyjnej (tej samej, w której spalano), w ten sposób, że połączone gumą szczelnie do siebie przylegają. Rurka (c) ma wlutowaną rurkę, przez którą zapomocą lejka wlewamy 33% NaOH.

Przez korek gumowy kolby destylacyjnej (B) przechodzi nasada kulkowa (g), odprowadzająca amonjak do małej chłodniczki (h), dolny koniec której zanurzony jest w odbieralniku z  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — W celu uniknięcia podrzucania cieczy, do kolby (A) wrzuca się kilka kapilarek szklanych.

Destylację przeprowadzałem w sposób następujący:

Do kolby destylacyjnej wlałem 10 cm<sup>3</sup> roztworu salmijaku, rozcieńczyłem wodą do objętości 50 cm<sup>3</sup>, połączyłem rurki (b) i (c), sprawdzam szczelność aparatu, koniec chłodnicy lekko powinien być zanurzony w odbieralniku. Skoro para zaczyna się wywiązywać, przez rurkę (a) wlewam ostrożnie 20 cm<sup>3</sup> 33% NaOH, zamykam ściskaczem rurki gumowe, po upływie 2 — 4 minut, ciecz w kolbie destylacyjnej zaczyna wrzeć. Ażeby zbyt nasada - deflegmator nie ogrzewała się, umieszczam pomiędzy nią a rurką (c) kawałek płytki azbestowej. Skoro pierwsze krople cieczy przejdą do odbieralnika, zmniejsza się cokolwiek płomień palnika i destylację prowadzi 15 minut, ciągle pilnując, aby odbieralnik nie był zbyt zanurzony w cieczy, poczem odbieralnik opuszcza się, zamyka wodę w chłodnicy i skraplającą się parą wodną wymywa rurę przez 5 minut. Po skończonej destylacji gasi się palnik, otwiera ściskacz na rurce (a), w celu uniknięcia przerzucenia cieczy z kolby destylacyjnej do kolby (A), i odmiareczkowuje nadmiar kwasu  $\frac{1}{10}$  n. ługiem. Nasady - deflegmatory, użyte przy destylacjach, były albo typu kulkowego (deflegmator Kjeldahla) albo typu 3-kulkowego. Różnic w rezultatach otrzymywanych nie zauważono.

Destylacja 10 minutowa i 5 min. wymywanie chłodnicy były niedostateczne do całkowitego wypędzenia amonjaku (98%  $\text{NH}_3$ ). 15 min. destylacja zupełnie wystarczyła do przepę-

dzenia amonjaku. Dłuższa destylacja np. 25 min. jest już zbyt zbytnia, bo rezultaty są zgodne z destylacją poprzednią (100%  $\text{NH}_3$ ).

Przy użyciu nasady - deflegmatora i chłodnicy ze szkła zwykłego, wskutek przechodzenia alkali, rezultaty otrzymywane były wyższe od poprzednich o 2% — 4%.

Chcąc przekonać się, czy przy szybkiej destylacji ług przedostanie się do odbieralnika i w jaki sposób się to odbywa, przeprowadzałem destylację dość gwałtownie, po 10 min. destylacji i 5 min. wymywaniu otrzymano rezultaty o 26% za wysokie. Silnie alkaliczny odczyn na końcach nasady wskazał na przedostanie się ługu. Papierkiem lakmusowym sprawdziłem odczyn na całej szyjce kolby destylacyjnej, odczynu alkalicznego nie było, wykazywał go jedynie korek gumowy i końce nasady. Mamy więc tu do czynienia nie z pełzaniem, lecz z przerzutami ługu.

Biorąc do kolby destylacyjnej nie 10, lecz 20  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i rozcieńczając wodą do objętości 50  $\text{cm}^3$ , przy destylacji 15 min. i 5 min. wymywaniu chłodnicy, cała ilość amonjaku przechodziła (100%  $\text{NH}_3$ ).

Biorąc do destylacji 50  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  i nie rozcieńczając już zawartości kolby, należało czas destylacji przedłużyć do 25 min. poczem 5 min. wymywano chłodnicę (100%  $\text{NH}_3$ ). Destylacja 15 min. i 5 min. wymywanie przy użyciu 50  $\text{cm}^3$  roztworu salmjakowego, dawały rezultaty za niskie o 0,5%. Przy destylacji tak stosunkowo dużej ilości amonjaku (41,6 mg.), odbieralnik musi być większym, objętości ok. 200  $\text{cm}^3$ .

Ciekawem było doświadczenie, stwierdzające, że użycie deflegmatora, posiadającego wewnątrz kulki zagiętą rurkę, mającą niby służyć do zabezpieczenia przy przerzucaniu cieczy, jest niecelowem i bardzo kłopotliwem przy wymywaniu aparatu. Kroplę stężonego ługu umieściłem w rurce poniżej kulki deflegmatora, do kolby wlałem 50  $\text{cm}^3$  wody destylowanej i, przepuszczając umiarkowanie parę wodną, destylowałem. Rurka w kulce deflegmatora nie pomogła, ług przeszedł do odbieralnika, zobojętniając 0,35  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jeżeli destylację prowadzi się nieostrożnie, gwałtownie, żadne tego rodzaju zabezpieczenia napewno nie pomogą.

Obserwując metody powyższe, widzimy, że:

1) „metoda stara” — destylacji  $\frac{2}{3}$  cieczy jest niedogodna, długa i kłopotliwa,

2) metoda z przepędzaniem powietrza krótka, łatwa (po uregulowaniu temperatury łaźni można destylacji wcale nie doglądać), dająca po 45 min., przy prądzie powietrza 30 — 42 litr./godz., dobre rezultaty (przy prądzie słabszym po godzinnej destylacji), może być zastosowaną tylko w tych miejscowościach, które mają wodociągi.

3) metoda trzecia — destylacji z parą wodną, łatwa, dająca w krótkim czasie (15 lub 25 min.) dobre rezultaty, powinna i może znaleźć zastosowanie w każdym laboratorium analitycznym, zwłaszcza w laboratorium badania produktów spożywczych, gdzie tak często chodzi o określenie ilości białka. Trzeba się jedynie starać, aby aparat był wykonany, ze względu na wyższą temperaturę, w której odbywa się destylacja, ze szkła trudno oddającego alkalja, aby destylacja nie była przeprowadzana gwałtownie, bo bryzgi ługu, dostając się do odbieralnika, powodują nieścisłość rezultatów.

---

### Literatura.

1) „Kosmos” — Lwów, czasop. P. Tow. Przyr. im. Kopernika, tom 49, rok 1924.

2) Chem. Zentralblatt, rok 1926.

3) Hoppe — Seyler Thierfelder — Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, str. 836.

4) L. Pincussen — Mikromethodik, wyd. 3, str. 90,

---



## Ueber die Methoden des Abdestillierens des Ammoniaks bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.

(Zusammenfassung).

Da die allgemein bekannte Methode, die auf dem Abdestillieren des  $\frac{2}{3}$  Volumens der ganzen Flüssigkeit beruht, zu langdauernd und mühevoll ist, wurde sie in hiesigem Laboratorium durch die amerikanische Methode von Folin, welche das Abtreiben des Ammoniaks durch einen Luftstrom den Zweck hat, ersetzt. Die Resultate jedoch, die man bei dieser Methode bekommen hat, erweckten einen gewissen Zweifel.

Der Verfasser hat eine Reihe Kontrollbestimmungen vorgenommen und kommt zu folgenden Schlüssen. Die Folinische Methode giebt befriedigende Resultate bei Beibehaltung nachstehenden Bedingungen: das Volumen des Kolbens, wovon man das Ammoniak abtreibt, soll nicht mehr als 250 — 300 cm<sup>3</sup> betragen; die Temperatur des Wasserbades soll nicht weniger als 75° sein; die Geschwindigkeit des Luftstromes ca 30 — 42 Liter pro Stunde. Bei diesen Bedingungen ist die Zeitdauer des Luftdurchleitens von 45 Minuten ganz genügend. Ist man aber nicht ganz sicher, ob die Geschwindigkeit des Luftstromes vermindert wurde, so destilliert man 1 Stunde.

Man ersuchte die Mikromethode nach Ivar Bang (Destillation mit Wasserdampf) dort anzupassen, wo man mit grösseren Mengen Ammoniak zu tun hat (8 — 24 mg. NH<sub>3</sub>).

Führt man die Destillation in der Weise aus, dass man 15 Min. bei eintauchenden Ende des Kühlers in die mit  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllte Vorlage destilliert und nachdem man das Ende des Kühlers heraushebt und den Kühler mit Wasserdampf 5 Min. ausspült, so erhält man gute Resultate.

Da die Destillation bei höheren Temperaturen stattfindet, so muss die ganze Apparatur aus dem „Jenaer“ oder

„Pyrex“ Glase hergestellt werden, da das gewöhnliche Glas merklich ausgelaugt wird und die Resultate um 2 bis 4% zu hoch ausfallen.

Die Methode ist genau, kurz und kann in allen Laboratorien, besonders da, wo Massenanalysen ausgeführt werden (Lebensmittelanalysen-Anstalten) Anwendung finden.

Laboratorium der pharmazeutischen und to-  
xikologischen Chemie der Warschauer Univer-  
sität.

---

Z Zakładu Farmakognozji i Botaniki lekarskiej Uniwersytetu  
Warszawskiego.

Kierownik prof. dr. Wł. Mazurkiewicz.

---

*Antoni Ossowski.*

---

## **O występowaniu w Cortex Guajaci korka pozornego (Phelloid), wypełnionego węglanem wapnia.**

W ostatniem trzeciem wydaniu podręcznika Farmakognozji Karstena i Beneckego<sup>1)</sup> — przy opisie budowy anatomicznej Cort. Guajaci podanych zostało kilka szczegółów, dotyczących się treści, wypełniającej komórki korka, oraz chemizmu błon komórkowych tegoż korka.

Według wymienionych autorów<sup>2)</sup> komórki korka wypełnione są: „mit einer unbekannten Masse“, która rozpuszcza się zarówno w kw. solnym, jak i w chloralhydracie, wywołując obfite wywiązywanie się pęcherzyków gazu; ponadto błony komórek korka wypełnione temi masami nie barwią się od Sudanu III.

Korzystając z materiału znajdującego się w Zakładzie Farmakognozji i Botaniki lekarskiej Uniw. Warsz., postanowiłem wyjaśnić naturę chemiczną treści, oraz błon komórkowych komórek korka.

Już przy rozpatrywaniu zewnętrznej powierzchni kory, nawet bez użycia lupy, spostrzec można wyraźną białą-szarą warstwę, pod którą widoczne są głębsze warstwy kory o brązowem zabarwieniu; na jednym kawałku kory białą-sza-

---

<sup>1)</sup> G. Karsten und W. Benecke. Lehrbuch der Pharmakognosie. III Aufl., Jena, 1920, p. 134.

<sup>2)</sup> l. c. p. 134.



rawa warstwa leży głębiej pod leżącą nad nią brunatną warstwą kory. Grubość biało-szarawej warstwy dochodzi do 1 mm.

Na przekroju poprzecznym przez tę warstwę można zauważyć, że składa się ona z komórek tafelkowatych cienkościennych, jak korek rzędami ułożonych, przyczem naprzemianlegle rzędami ułożone są komórki wypełnione treścią komórkową w postaci szklistych przeświecających mas, z rzędami komórek, które nie zawierają tej treści. Wreszcie głębiej leży korek o ściankach nieco grubszych, w którym grupami ułożone leżą twardziczki<sup>3)</sup>.

Jak wyżej zaznaczyłem, komórki korka cienkościennego wypełnione są całkowicie bezpostaciową masą przeświecająco szklistą, w postaci bryłek.

Szereg reakcji, wykonanych w celu zbadania tej masy, dał rezultat następujący:

Woda zimna oraz gorąca nie rozpuszcza tej masy, również alkohol 90° i o słabszym stężeniu.

Chloralhydrat w stężeniu 2 : 5 nie wywoływał żadnych widocznych zmian, nie powstawały również pęcherzyki gazu, zarówno na zimno (w ciągu 15 minut) jak i przy podgrzaniu.

Kwas solny stężony wywoływał obfite wydzielanie się pęcherzyków gazu, oraz całkowite rozpuszczenie bezpostaciowych mas.

Inne kwasy: azotowy, fosforowy, octowy — również rozpuszczały wymienione masy z jednoczesnem wydzielaniem się pęcherzyków gazu.

Na podstawie powyżej wymienionych reakcji należy przyjąć masy wypełniające komórki korka Cort. Guajaci za węglan, a pęcherzyki gazu, wydzielającego się pod wpływem kwasów, za dwutlenek węgla.

Przy stosowaniu rozcieńczonego kw. siarkowego, prócz obfitego wywiązywania się pęcherzyków CO<sub>2</sub> wydzielaly się ob-

---

<sup>3)</sup> Używam słownictwa anatomicznego, opracowanego przez p. prof. Wł. Mazurkiewicza; patrz: Władysław Mazurkiewicz. Projekt słownictwa anatomiczno-botanicznego. XII Zjazd Lekarzy i Przyrodników polskich. Sekcja Nauk Farmaceutycznych. Odbitka z „Wiadomości Farmaceutycznych”, Warszawa 1925 r.

ficie kryształły w postaci igieł, bądź pojedynczych, bądź w skupieniach bliźniaczych <sup>4)</sup>).

Kwas szczawiowy 5% z dodatkiem kw. octowego rozpuszczał węglan, przyczem powstawał drobnokrystaliczny osad <sup>5)</sup>).

Osad ten rozpuszczał się w kw. solnym; przy rozpuszczaniu osadu w kw. siarkowym formowały się kryształły w postaci igieł.

Reakcje powyższe łącznie wskazują, że masy wypełniające komórki korka należy uważać za węglan wapniowy.

Wywiązywanie się pęcherzyków gazu pod wpływem roztworu chloralhydratu, o czym wspomniano w wymienionym podręczniku Farmakognozji, należy przypisać rozłożeniu się chloralhydratu <sup>6)</sup>. Co się tyczy błon komórek korka, zawierających węglan wapniowy, to istotnie jak przytaczają K a r s t e n i B e n e c k e nie barwią się one od Sudanu III; natomiast Phloroglucyna z kw. solnym barwi je na swoisty dla drewnika kolor.

Przy szczegółowym badaniu okazało się, że drewnieniu silnemu uległy wtórne błony; one to barwią się na czerwono, pierwotna zaś błona, oraz błona przylegająca bezpośrednio do światła komórki, dają reakcje znamienne dla błonnika.

Z powyższego wynika, że znamiennych dla komórek korka suberinowych listewek brak zupełnie w komórkach korka, zawierających węglan wapniowy.

Korek taki nazwał H ö h n e l <sup>7)</sup> Phelloidem — korkiem pozornym <sup>8)</sup>.

Obfite występowanie węglanu wapniowego, jako soli białego koloru, tudzież soli zatrzymującej wodę, prawdopodobnie

<sup>4)</sup> i <sup>5)</sup> S c h n e i d e r - Z i m m e r m a n. Die botanische Mikrotechnik 2 Aufl., Jena, 1922, p. 175.

O. T u n m a n n. Pflanzenmikrochemie. Berlin, 1915, p. 116.

<sup>6)</sup> A. T s c h i r c h. Anatomischer Atlas der Pharmakognosie. Zusätze u. Berichtigungen. Przy Rhiz. Iridis.

O. T u n m a n n. Pflanzenmikrochemie. Berlin, 1915, p. 13.

<sup>7)</sup> F r. v. H ö h n e l. Ueber d. Kork und verkorkte Gewebe, überhaupt. Sitzberichte Akad. d. Wissenschaft, Wien. Bd. 76, Jahrg. 1877, p. 600.

<sup>8)</sup> W ł. M a z u r k i e w i c z. Projekt słownictwa, p. 16.

posiada znaczenie czysto biologiczne dla rośliny, zabezpiecza bowiem ją od nadmiernego wysychania i insolacji, czemu nie jest w stanie zapobiedz pozorny korek, sam przez się pozbawiony błon suberinowych. Nadto wychodząc z założenia, że wapń należy do kationów stale wchodzących w skład błon komórkowych, wyrażam przypuszczenie, że nagromadzanie się węglanu wapnia w korku pozornym może być zjawiskiem równoległym, a zarazem łącznym z procesem grubienia i drewnienia błon wogóle w całej roślinie, zwłaszcza ze sprawą formowania się twardzinek (stereidae) w korze i drewnie.

Brak materiału odpowiedniego nie pozwolił mi na przeprowadzenie badań w tym kierunku, jak również nie mogłem uwzględnić historii rozwoju korka pozornego, oraz powstawania węglanu wapniowego w samej komórce korka pozornego.

Narazie poprzestaję na stwierdzeniu:

1) obecności węglanu wapniowego w Cortex Guajaci, od którego zależy miejscami występujące białe-szare zabarwienie powierzchni tej kory, oraz 2) obecności korka pozornego (Pheloid Hö h n e l a).

---

*A. Ossowski.*

---

## **Sur la présence dans l'écorce de Gayac du pseudoliège (Phelloid) chargé de carbonate de calcium.**

(R e s u m é).

Dans l'écorce de Gayac se trouve le pseudoliège dont les cellules sont entièrement par le carbonate de calcium identifié grâce aux réactions microchimiques.

La présence de ce sel détermine la coloration d'un blanc-grisâtre de l'écorce.

Il faut supposer que la présence dans cet endroit d'un sel blanc, absorbant de l'eau ait une importance purement biolo-



gique pour la plante en la garantissant contre la dessication et l'insolation excessives.

Le pseudoliège privé de membranes subériques ne saurait seul y suffire.

En outre, par le fait que le calcium appartient au nombre de cations toujours présents dans les membranes cellulaires, se suppose que son accumulation dans le pseudoliège serait un phénomène parallèle et, en même temps connexe du processus d'épaississement et de lignification générale des membranes cellulaires de la plante surtout par suite de la formation des scléréides dans l'écorce et dans le bois.

---

Kierownik prof. inż. A. Koss.

---

*Bronisław Rrzechowski.*

---

## **Koloidy organiczne jako ciała redukujące i ich zdolności ochronne.**

Srebro metaliczne w stanie koloidalnym (hydrozol), jak i hydrozole niektórych innych metali, jest obecnie otrzymywane dwoma sposobami:

1) metodą redukcji tlenku srebra (wzgl.  $\text{AgOH}$ ), amonjalkalnego roztworu srebra, oraz innych połączeń srebrowych nieorganicznych lub organicznych,

2) metodą *Brediga* — przez rozpylanie srebrnej katody zapomocą łuku elektrycznego pod wodą.

Metoda *Svedberga*<sup>1)</sup> przemiany srebra metalicznego, pogrążonego pod wodą, w koloidalne działaniem promieni pozajądłkowych niema dotąd praktycznego zastosowania.

Redukcję można wykonywać w obecności koloidów ochronnych, lub bez takowych. W charakterze ochraniaczy występują przeważnie koloidy organiczne, gdyż nieorganiczne posiadają słabo wyrażone zdolności ochronne.

Jako reduktory stosowane są różne związki organiczne, rzadziej nieorganiczne. Naprz.: *Carey Lea*<sup>2)</sup> stosował cytry-

---

<sup>1)</sup> *The Svedberg. Koll. - Zeitschr.* 6, 129 — 136 (1910).

<sup>2)</sup> *Lea, M. Carey. Amer. J. Science* (3) 37, 476 — 491 (1889); 38, 47 — 50 (1889).

*Amer. J. Science* (3) 41, 482 — 489. *Phil. Mag.* (5) 31, 497 — 504 (1891).

*Koll. - Zeitschr.* 1, 52, (1910); 1, 108 — 109 (1910).

nian żelazawy, winian sodowo-potasowy, dekstrynę i taninę; Gutbier<sup>3)</sup> — wodorotlenek hydrazyny, chlorowodorową sól hydroksylaminy i inne; Henrich<sup>4)</sup> i Garbowski<sup>5)</sup> — fenole, fenoloaldehydy, fenolokwasy; Paal<sup>6)</sup> — protalbinian i lizalbinian sodu; Lottermoser<sup>7)</sup> — białko, kazeinę, krochmal, dekstrynę, żelatynę, agar-agar; Castoro<sup>8)</sup> — akroleinę i żelatynę; Wöhler<sup>9)</sup> i Kohlschütter<sup>10)</sup> — wodór i t. d. i t. d. Należy wspomnieć jeszcze o pracach porównawczych, wykonanych w laboratorium Gutbiera, nad zdolnościami ochronnymi różnych koloidów organicznych, jak: ciała białkowe, gumy i śluzu roślinne.

Powyżej przytoczone przykłady są tylko częścią prac, wykonanych nad srebrem koloidalnym; jednakże między pracami, przeglądaniem w dostępnej mi literaturze, nie znalazłem odpowiedzi na kilka pytań, powstających przy otrzymywaniu srebra koloidalnego. Mianowicie:

Niektórzy autorzy stosowali koloid ochronny jednocześnie jako substancję redukującą tlenek srebra wobec ługu, naprz. Paal — protalbinian i lizalbinian sodu, Carey-Lea — żelatynę i dekstrynę, Lottermoser — żelatynę i krochmal; natomiast nie znalazłem w literaturze innych koloidów organicznych poza temi kilkoma, któreby stosowano w charakterze reduktorów tlenku srebra, a tymczasem dokonane przezemnie próby wstępne dowiodły, że koloidy takie istnieją.

Również dotąd nie wyjaśniono, czy obecność ługu jest wogóle konieczna i jaki wpływ wywierają różne jego ilości na redukcję. Ponieważ redukcja  $\text{Ag}_2\text{O}$  odbywa się przy ogrzewaniu, a w tych warunkach ług hydrolizuje koloidy organiczne,

<sup>3)</sup> Gutbier, A. Zeitschr. f. anorg. Chemie 32, 350 (1902); 45, 77 — 80 (1905). Koll.-Zeitschr. 4, 308 (1909).

<sup>4)</sup> Henrich, F. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 609 — 616 (1903).

<sup>5)</sup> Garbowski, L. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1215 — 1220 (1903)

<sup>6)</sup> Paal, C. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2224 — 2236 (1902)

<sup>7)</sup> Lottermoser, A. Journ. f. pr. Chemie (2) 71, 296 — 304 (1905).

<sup>8)</sup> Castoro, N. Koll. - Zeitschr. 6, 283 — 289 (1910).

<sup>9)</sup> Wöhler, F. Ann. d. Pharm. 30, 1 (1839).

<sup>10)</sup> Kohlschütter, V. Z. für Elektrochemie 14, 49 — 63 (1908).



należy więc przypuszczać, że ilość dodanego ługu ma duże znaczenie.

Wydało się również interesującym porównanie zdolności ochronnych koloidów organicznych niezhydrolizowanych i produktów ich hydrolizy. Możliwe jest, że zdolności ochronne niektórych produktów hydrolizy będą znacznie większe, niż ciał niezhydrolizowanych.

Z inicjatywy prof. A. Koss a, kierownika Zakładu, podjąłem szereg badań porównawczych przy pomocy następujących koloidów organicznych:

- 1) Białczan jaja i produkty jego hydrolizy: protalbinian sodu, pepton (otrzymywany działaniem pepsyny i kw. solnego), jak również pepton W i t t e.
- 2) Żelatyna, oczyszczona ługowaniem czystą wodą, glutyna i produkty ich rozkładu: żelatyna rozpuszczalna i glutyna rozpuszczalna ( $\beta$ -glutyna).
- 3) Kazeina (sól sodowa) i kazeina zhydrolizowana.
- 4) Agar-Agar, oczyszczony i zhydrolizowany.
- 5) Guma arabska niezmienniona i arabinian sodu.
- 6) Śluzy roślinne.

Badania mają na celu, przy uwzględnieniu dwóch pierwszych metod podanych na wstępie, określenie:

- 1) redukujących zdolności koloidów organicznych względem tlenku srebra i innych jego związków, oraz wogóle innych metali,
  - 2) wpływu ługu na redukcję,
  - 3) zdolności ochronnych tychże koloidów organicznych przy przechowywaniu preparatu w stanie suchym i w roztworze,
  - 4) działania światła na roztwory,
  - 5) działania elektrolitów.
-

## **Les colloïdes organiques comme agents réducteurs et leurs propriétés protectrices.**

(R é s u m é).

Pour obtenir l'argent métallique à l'état colloïdal (hydro-sol) ainsi que les hydrosols de quelques autres métaux on se sert actuellement en général de deux méthodes:

1) la méthode de réduction de l'oxyde d'argent (ou de  $\text{Ag OH}$ ), de la solution argentique ammoniacale, ou des composés d'argent organiques ou inorganiques,

2) la méthode électrolytique de Bredig-pulvérisation sous l'eau de la cathode d'Ag.

Quelques problèmes se posent à ce sujet et je n'ai pas pu trouver leur solution dans la littérature consultée, notamment:

Certains auteurs ont employé simultanément le colloïde protecteur comme agent réducteur de l'oxyde d'argent en milieu alcalin, p. ex. Paal le protalbinian et le lysalbinian solique, Carey Lea — la gélatine et la dextrine, Lottermoser — la gélatine et l'amidon. Les autres colloïdes organiques qu'on aurait employé à cet effet ne sont pas mentionnés et pour tant mes essais préliminaires ont démontré l'existence de tels colloïdes.

Il n'est pas certain non plus si, en général, la présence d'un alcali caustique est indispensable et quelle est l'influence de sa concentration sur la réduction. Puisque la réduction a lieu à chaud et, dans ces conditions, l'hydrolyse des colloïdes organiques a lieu, il faut supposer que la quantité d'alcali caustique en présence, importe beaucoup.

Il m'a paru également intéressant de comparer la force protectrice des colloïdes organiques non hydrolysés et des leurs produits d'hydrolyse. Il est possible que la puissance protectrice de quelques produits de l'hydrolyse sera bien plus grande que celle des corps non hydrolysés.

Sur l'initiative de M-r le prof. A. Koss j'ai entrepris une série d'essais comparatifs en me servant des colloïdes organiques suivants:

- 1) L'albumine de l'oeuf et les produits de son hydrolyse: le protalbinian sodique, pepton (obtenu par l'action de pepsine et d'acide chlorhydrique) ainsi que le pepton Witte.
- 2) La gélatine, purifié par les lavages avec de l'eau pure, glutine et les produits de leur décomposition: la gélatine et la glutine ( $\beta$ -glutine) solubles.
- 3) La caséine (son sel sodique) et la caséine hydrolysée.
- 4' Agar-Agar purifié et hydrolysé.
- 5) La gomme arabique telle qu'elle et l'arabonate de soude.
- 6) Les mucilages végétaux.

En employant les deux méthodes, indiquées au début, ces recherches ont pour but, de déterminer:

- 1) les facultés réductrices des colloïdes organiques vis-à-vis de l'oxyde d'argent, des autres composés d'argent et en général, des autres métaux,
- 2) l'influence de l'alcali caustique sur la reduction,
- 3) les facultés protectrices de ces colloïdes organiques lors de la conservation des préparations colloïdales à l'état sec et en solution,
- 4) l'influence de la lumière sur les solution colloïdales,
- 5) l'action des électrolytes.





*Irena Lipska.*

---

## **O otrzymywaniu gliceryny metodą fermentacyjną \*).**

Praca drożdży normalnie odbywa się w środowisku posiadającym odczyn mniej lub więcej kwaśny (zacier gorzelniczy, brzeczka piwna, soki owocowe). Już *Pasteur* stwierdził w swych pracach nad fermentacją alkoholową, że dodatek węglanu wapnia sprzyja rozkładowi cukru na alkohol i dwutlenek węgla. Ilość gliceryny otrzymanej przy fermentacji soków owocowych waha się, według *H. Müller - Thurgau*, *J. Laborde* i innych<sup>1)</sup> od 25% do 6% zużytego cukru. *W. Connstein* i *K. Lüdecke*<sup>2)</sup> pierwsi opracowali w 1915 r. metodę przemysłowego otrzymywania gliceryny i patent ich był wyzyskany dla fabrykacji nitrogliceryny podczas wojny światowej. Gruntowne zbadanie tego specjalnego typu fermentacji zawdzięczamy *C. Neubergerowi* i jego uczniom<sup>3)</sup>; oni to w szeregu prac przeprowadzonych w latach 1918 — 1920 całkowicie wyświetlili chemiczną stronę tego procesu.

Według *C. Neubergera* przy fermentowaniu cukru w obecności siarczynu sodu produktem przejściowym jest aldehyd pyrogronowy, czyli metylglioksal; z tego związku przez przyłączenie wody i redukcję otrzymujemy glicerynę, a przez utlenienie — kwas pyrogronowy; przez działanie enzymów (karboksylazy lub zymazy) kwas ten jest rozłożony na aldehyd octowy i dwutlenek węgla. Ilość otrzymanej gliceryny jest prawie dwukrotnie większa, niż ilość aldehydu, jak to wynika z ciężaru cząsteczkowego tych związków, oraz z równania:

---

\*) Artykuł niniejszy jest streszczeniem szczegółowego artykułu na ten temat po francusku w *Acta Societ. Botan. Pol.*, Vol. III, 1926, str. 145.

$C_6H_{12}O_6 = CH_3CHO + C_3H_5O_3 + CO_2$ . O ile strona chemiczna jest już całkowicie wyjaśnioną, to strona biologiczna przedstawia wiele wątpliwości, dość porównać twierdzenie wyżej cytowanych autorów, że na ilość gliceryny nie wpływa ani temperatura, ani rodzaj cukru, ani też rasa drożdży z danymi Müller-Thurgau'a, który znalazł u drożdży niejednakową wrażliwość na dwutlenek siarki i siarczyny, jak również stwierdził, że różnią się one znacznie pod względem ich zdolności do przyzwyczajania się do stopniowo zwiększanej dawki tych związków. Ta sprzeczność zdań skłoniła mnie, jako mikrobiologa, do przerobienia szeregu doświadczeń z tej tak ciekawej fermentacji glicerynowej. Ponieważ badania te opierają się na określeniu ilości gliceryny wytworzonej w płynach odfermentowanych, trzeba było naprzód wybrać metodę odpowiednią do celu, a mianowicie dość ścisłą, dającą się wykonać w ciągu kilku godzin, niewymagającą ani specjalnych przyrządów, ani kosztownych chemikali. Warunkom tym w zupełności odpowiada metoda K. Fleischera<sup>1)</sup>. Określenia gliceryny, w podanych niżej doświadczeniach, były wykonane przez asystenta chemika p. R. Kwiecińskiego. Pierwsze próby były wykonane z czystymi kulturami różnych ras drożdży w celu następnego wyboru ras najlepiej pracujących. Do doświadczeń używany był melas (50.2% sacharozy). Jest to tanie źródło cukru, pozostające w dużych ilościach w cukrowniach. Drożdże do wysiewu były hodowane na rozcieńczonym melasie (10% cukru) przez 72 godz. przy 30°C, osad z kultury 100 cm<sup>3</sup> służył następnie do sfermentowania melasu z siarczynem. Siarczyn sodu był wyjaławiany osobno z wodą destylowaną i dodawany do melasu przed szczepieniem drożdży w takiej ilości, aby pożywka w 100 cm<sup>3</sup> zawierała 10 gr. cukru i 2 gr. siarczyny; fermentacja trwała 72 godz. przy 30°C. W tych warunkach doświadczenia na 50 ras drożdży, poddanych próbie, tylko 20 z nich było w stanie wywołać względnie silną fermentację, co się uzewnętrzniało przez wydzielanie pęcherzyków dwutlenku węgla. Określenie gliceryny i alkoholu wykazało, że z 10 ras piwnych drożdży maksimum gliceryny wytworzyła P6=8.8% gliceryny w stosunku do danego cukru przy 4.65% objęt. alkoholu, a minimum dała rasa P1=4.8% gliceryny przy 6.16% alkoholu; z 8 ras gorzelniczych drożdży maksimum

gliceryny wytworzyła G1 = 8,7% przy 6,09% alkoholu; minimum dała rasa G4 = 3.0 glic. przy 6.80% alk.; z winnych drożdży W1 wytworzyła 1.0% glic. przy 5.05% alk., a rasa W2 dała 6.6% glic. przy 5.48% alk. Rezultaty te wykazują duże wahania co do ilości wytworzonej gliceryny pomiędzy badanymi rasami drożdży; należy podkreślić, że cyfry otrzymane odnoszą się do wyżej podanych warunków pożywki i temperatury; należy przypuszczać, że przy zmienionych warunkach doświadczeń pierwsze miejsce co do ilości wytworzonej gliceryny mogłoby przypaść innym rasom.

Następna serja składała się z 15 podwójnych doświadczeń, stawianych jednocześnie parami tak, aby każda para różniła się jednym tylko czynnikiem; serja ta wykonana była z rasą P6 i miała na celu ustalenie warunków, które należy zachować przy hodowli drożdży, użytych następnie do sfermentowania melasu z siarczynem, oraz warunków samej fermentacji dla otrzymania dobrej wydajności gliceryny. Dla rasy P6 otrzymaliśmy rezultat następujący: osad z drożdży hodowanych na 100 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego melasu (10% cukru) przez 48 godzin przy 33°C. może następnie sfermentować 100 cm<sup>3</sup> takiegoż melasu z 6.6% siarczynu sodu w tym samym czasie, przy tejże temperaturze i wytworzyć 10 — 13% gliceryny, oraz + 3.8% obj. alkoholu. Zwiększenie ilości dodanego siarczynu do 10% idzie w parze ze zwiększeniem ilości wytworzonej gliceryny do 16.5% przy + 2.24% alkoholu; dalsze powiększanie dawki siarczynu do 17% pociąga za sobą u rasy P6 zmniejszenie wydajności gliceryny do 13.5% przy 14% alk. Ze względu na to, że chcieliśmy przekonać się, czy otrzymane rezultaty mają znaczenie ogólniejsze, do ostatniej serji, złożonej z 23 doświadczeń, użyliśmy rasy G1, a jako pożywkę zastosowaliśmy obok rozcieńczonego, jak poprzednio, melasu roztwór peptonu Witte 1%, kwaśnego fosforanu potasu 0,5% i 10% sacharozy. Okazało się, że rasa G1 pracuje ekonomiczniej szczególnie przy większych dawkach siarczynu, które znosi lepiej, niż rasa P6. Przy użyciu do fermentacji melasu (10% cukru) z 15% siarczynu rasa G1 daje 16.61% gliceryny i 1.88% alkoholu; używając w identycznych warunkach pożywki sztucznej z peptonem osiągnęliśmy 20.40% gliceryny 1.75% alk. Zwiększenie ilości cukru w melasie do 15% powoduje u obu zbadanych ras



obniżenie się wydajności gliceryny przy jednoczesnem zwiększeniu się ilości alkoholu. Opierając się na znanem pobudzającym działaniu na fermentację alkoholową małych dawek soli, które użyte w większej dozie są silnie trujące<sup>5)</sup>, przerobiliśmy kilka doświadczeń z pożywką peptonową z dodatkiem 1/10.000 Mol siarczanów Mn, Zn i Cu. We wszystkich wypadkach rezultat był ujemny, t. j. otrzymaliśmy zmniejszenie ilości gliceryny przy zwiększeniu ilości alkoholu w porządku zstępującym: Zn, Mn i Cu.

Reasumując wyniki tych doświadczeń możemy stwierdzić, że wydajność gliceryny zależy nie tylko od rasy drożdży, lecz również od jakości pożywki, użytej do hodowli i do fermentacji, od wieku drożdży wysiewowych, od stężenia cukru i siarczynu w płynie poddanym fermentacji. Należy podkreślić, że właśnie ta wielka wrażliwość i plastyczność drożdży pozwala przypuszczać możliwość otrzymania jeszcze większej wydajności gliceryny przez zastosowanie odpowiednio silnych drożdży przyzwyczajonych do dużych dawek siarczynu przez stopniową hodowlę.

### Literatura.

- 1) Müller-Thurgau, H. Centralblatt f. Bakt., Abt. II, Bd. 17. (1907), p. 11.  
     Laborde, J. Revue de Viticulture, Vol. 28 (1907), p. 301.  
     Lipska, I. Acta Soc. Botan. Pol., Vol. 2. (1924), p. 161.
- 2) Connstein, W. u. Lüdecke, K. Naturwissenschaften, Bd. 6 (1919), p. 403.
- 3) Neuberg, C. u. Rheinfurth, E. Biochem. Zeitschr., Bd. 89 (1918), p. 365.  
     Neuberg, C. u. Hirsch, J., idem, Bd. 96 (1919), p. 175.  
     Neuberg, C. u. Rheinfurth, E., idem, Bd. 106 (1920) p. 281.
- 4) Fleischer, K. Zeitschr. f. anal. Chem'e, Bd. 60 (1921), p. 330.
- 5) Kayser, E. Microbiologie appliquée à la transformation des produits agricol. Paris. 1921.

*I. Lipska.*

---

## **Sur l'obtention de la glycérine par la méthode fermentative.**

(Résumé).

L'auteur a étudié les conditions biologiques de la production de glycérine par des levures, en faisant fermenter la mélasse et un milieu artificiel, additionnés tous deux de sulfite de sodium, voir: C. Neuberger et ses collaborateurs. La détermination de glycérine a été faite par la méthode de K. Fleischer. Le rendement maximum de glycérine sur la mélasse fut 16.6% de sucre et sur le milieu artificiel—20.40%. Suivant les résultats de trois séries d'expériences, le rendement de glycérine varie non seulement avec l'espèce des levures, mais dépend aussi de la composition du milieu de culture, de l'âge des levures, de la concentration du sucre et du sulfite dans le milieu de la fermentation et d'autres conditions. Il est bien probable, que le rendement de glycérine, obtenu dans ce procédé biologique, peut être augmenté par l'accoutumance des levures au sulfite ou par l'addition des antiseptiques en une dose stimulante.

